第27卷 第3期 2015年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

经验交流

油井管杆腐蚀结垢原因分析及防治技术

耿玉广[1] 张 伟[1] 刘 云[1] 马秀荣[2] 肖 健[2] 朱克华[2]

1. 中国石油华北油田公司采油工程研究院 任丘 062552;
2. 中国石油华北油田公司第二采油厂 霸州 065709

摘要:华北岔河集油田已进入高含水开发期,在油井检泵中发现抽油杆、油管腐蚀的井数不断增多,且腐蚀程度有加剧之势,一些油井还伴有结垢现象,直接影响了油井正常生产。针对这一问题,从现场腐蚀结垢调查入手,通过采出液性质、垢样成分分析得出,导致杆、管腐蚀结垢的主要原因是采出水矿化度高、离子含量高、游离CO_2含量高,以及硫酸盐还原菌和管杆偏磨的共同作用。通过防腐防垢剂筛选及复配实验,得到了最佳防腐防垢剂配方,现场应用效果明显,使油井平均检泵周期延长了3.9倍。

关键词:油井 油管 抽油杆 防腐 防垢
中图分类号:TE983 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-6495(2015)03-0305-05

1 前言

在油田开发中后期,随着含水率的不断升高,采出液的腐蚀性增强,与之接触的油管、抽油杆及其井下工具的腐蚀、结垢问题越来越突出[1-3]。抽油杆腐蚀降低了其强度,易造成杆柱断脱;油管壁和丝扣腐蚀,易导致油管漏失。管杆结垢不但加快垢下腐蚀速度,垢片剥落将造成卡泵。如果泵内结垢,将导致泵效降低。所以,杆管腐蚀结垢直接缩短油井的检泵周期,不但影响油井产量,而且每次检泵需更换大量的管杆,成为推高油田生产成本的一个重要因素。

国内外许多油田进入高含水开发阶段后,油井杆管腐蚀结垢有蔓延和加剧趋势。因此,大量腐蚀预测、物理法及化学法缓蚀阻垢技术应运而生,并取得了一定的效果[4]。由于更换高强度、耐腐蚀油管、抽油杆的成本巨大,并且由于各油田产出液性质不同、开发条件互有差异,导致腐蚀结垢的类型复杂而多样。通行的做法是针对具体的区块或油藏,开发应用与之相适应的防腐防垢技术[3-6]。针对华北岔河集油田的腐蚀特点,基于从源头治理的思路,研发出高效缓蚀阻垢剂及其配套加药工艺,取得了显著效果。

2 现场情况调查

岔河集油田由北区、中区、南区三部分组成,每个区又包含若干大小不等的复杂断块,各断块油层埋深、物性、压力、温度及采出液性质等各有差异。该油田1981年投入开发,目前综合含水88.4%,抽油机井开井576口,泵挂1600~2200 m,单井平均产液12.1 m^3/d。近年来在油井检泵时发现抽油杆、油管腐蚀的井数逐年增多,有些井还出现了结垢堵死筛管、泵内积垢卡泵等问题,腐蚀结垢成为油井检泵的主要原因之一。

2.1 腐蚀结垢状况

据统计,岔河集油田北区杆管腐蚀井48口,占油井总数的31%,主要集中在岔19、岔74、岔30及岔4断块。中区腐蚀井42口,占油井总数的17.6%,分布在岔12、岔33和岔31断块。南区腐蚀井有14口,占油井总数的4.3%,分布零散(以岔15为例)。杆管腐蚀位置多在700~1500 m井段,主要表现为均匀腐蚀、局部点蚀或坑蚀。从腐蚀程度看,北区、中区腐蚀最为严重,统计其中的40口重点井,3 a内检泵149次,平均检泵周期只有183 d。

2.2 采出水性质分析

为掌握油井腐蚀原因,选取60口油井进行了现场取样分析,典型井分析结果见表1。可见北区各断块采出水为$NaHCO_3$、$MgCl_2$、$CaCl_2$等水型,中区为$NaHCO_3$、$CaCl_2$水型,南区为$NaHCO_3$水型;北区、中区各断块产出水矿化度、Cl^-含量普遍较高,而且各区块之间差别较大;油井产液中CO_2浓度为6~36 mg/L,HCO_3^-含量为437~1002 mg/L;部分井存在硫酸盐还原菌(SRB);各井采出水中Fe^{3+}含量有差别;产出水pH值为6.0~6.5,呈弱酸性。

2.3 垢样成分分析

对30口存在结垢问题的油井取样,通过15%盐

定稿日期:2014-06-30
作者简介:耿玉广,男,1960年生,博士,高级工程师
通讯作者:张伟,E-mail: cyy_zw@petrochina.com.cn,研究方向为油田化学应用
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.191

酸溶解实验和DIS cover X射线衍射分析 (XRD) 实验，进行了垢样成分分析，结果见表2。

采用ScaleChem垢分析预测软件，对采出水在不同井筒温度节点的结垢趋势进行预测，结果见表3。可见随着温度升高，结垢加剧。软件预测数据与现场垢样分析数据相吻合。

3 腐蚀结垢原因分析

通过对现场油井腐蚀、结垢情况调查及室内试验分析认为，岔河集油田杆管腐蚀结垢主要受以下5种因素影响[1,5-8]。

3.1 矿化度的影响

北区、中区采出水矿化度为14000~24000 mg/L，

表1 油井采出水性分析结果

断块	矿化度 mg·L^{-1}	Cl^- mg·L^{-1}	HCO_3^- mg·L^{-1}	SO_4^{2-} mg·L^{-1}	Ca^{2+} mg·L^{-1}	Mg^{2+} mg·L^{-1}	Na^+ mg·L^{-1}	总Fe mg·L^{-1}	Fe^{2+} mg·L^{-1}	游离CO_2 mg·L^{-1}	SRB 个·mL^{-1}	pH值	主要水型
岔19	24279	13857	906	125	214	78	9097	10	6	24	100	6.2	$NaHCO_3$, $MgCl_2$
岔74	20129	11392	852	103	227	99	7455	9	3	35	100	6.1	$NaHCO_3$, $MgCl_2$
岔30	17272	9633	1002	27	116	29	6462	6	5	36	100	6.2	$NaHCO_3$
岔4	14192	8235	437	62	155	41	5261	9	7	12	100	6.2	$MgCl_2$, $CaCl_2$
岔12	22208	12895	685	28	248	41	8312	4	3	15	0	6.2	$NaHCO_3$, $CaCl_2$
岔31	20291	11726	714	27	145	16	7663	6	5	6	0	6.5	$NaHCO_3$
岔33	18778	10964	539	21	174	4	7076	13	13	12	0	6.0	$NaHCO_3$, $CaCl_2$
岔15	7122	3754	639	12	41	47	2628	1	1	24	0	6.0	$NaHCO_3$

表2 油井垢物取样分析结果

井号	酸不溶物 / %	灼烧减量 / %	Ca^{2+} / %	Mg^{2+} / %	Fe^{3+} / %	Fe^{2+} / %	其它 / %
岔19-109	2.33	21.63	6.05	4.34	3.3	36.18	26.17
岔74-213	3.10	23.12	16.96	4.47	4.27	2.13	1.23
岔12-292	0.56	18.95	21.16	1.24	5.03	2.51	0.13
岔74-201	2.11	22.13	21.12	1.16	4.91	2.46	12.14
岔19-219	3.56	12.14	19.70	2.55	0.78	0.39	11.56
岔74-121	2.16	24.13	23.40	5.62	0.93	0.47	1.54

表3 油井结垢预测数据

井号	结垢物质 mg·L^{-1}	温度 / ℃										泵温 ℃
		30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	
岔19-109	$CaCO_3$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	29.2	73
	$FeCO_3$	0.0	2.1	8.2	13.3	17.6	21.2	24.2	26.6	28.7	29.6	
岔74-213	$CaCO_3$	0	0	0	0	0	0	0.49	3.2	5.57	7.94	71.2
岔12-292	$CaCO_3$	122.4	131.9	142	152.6	163.7	175.1	186.8	198.7	173.9	183.6	65.9
岔74-201	$CaCO_3$	0.0	0.0	0.0	0.0	61.4	135.8	204.2	267.9	328.0	155.1	74
岔19-219	$CaCO_3$	60.0	101.5	142.2	181.9	220.7	258.5	295.3	330.9	365.4	398.6	73.5
岔74-121	$CaCO_3$	66.2	69.1	72.2	75.3	78.6	81.9	85.1	88.3	91.4	386.2	75.3

杆管腐蚀比较严重。表4为不同断块采出水矿化度与金属腐蚀率的实测结果,可见采出水矿化度越高金属腐蚀率越高。这是因为溶液中带电离子浓度增大使其导电性增强,从而加速腐蚀电极的反应进程。一般含盐量高的水中Cl^-含量也高,因Cl^-极性很强,易吸附在铁的表面破坏保护膜的形成,从而使腐蚀加剧。

3.2 离子含量的影响

从表1可知,岔河集油田采出水中的离子主要包括Cl^-,HCO_3^-,Ca^{2+},Mg^{2+}和SO_4^{2-}等。其中Cl^-含量高达13857 mg/L,占总矿化度的57.1%。由于Cl^-具有较强的穿透性,易使金属表面形成点蚀坑,造成油管穿孔或抽油杆断脱。如北区岔19断块采出水Cl^-含量高,易导致油管穿孔。HCO_3^-易与水中Fe^{2+}结合,形成钝化膜吸附在杆管表面,但此膜并不致密,易被Cl^-侵蚀,在Cl^-的作用下形成点蚀或坑蚀。如岔30断块采出水HCO_3^-、Cl^-含量均较高,抽油杆表面有明显的坑蚀。此外,HCO_3^-可直接参与阴极还原反应,加速阳极溶解,使金属发生均匀腐蚀。Ca^{2+},Mg^{2+}与CO_3^{2-}或HCO_3^-结合生成碳酸钙垢,即:

$$Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow CaCO_3\downarrow \quad (1)$$

$$Ca^{2+}+2HCO_3^-\rightarrow CaCO_3\downarrow +H_2O+CO_2\uparrow \quad (2)$$

$$Mg^{2+}+2HCO_3^-\rightarrow MgCO_3\downarrow +H_2O+CO_2\uparrow \quad (3)$$

SO_4^{2-}与Ca^{2+}结合生成硫酸钙垢,即:

$$Ca^{2+}+SO_4^{2-}\rightarrow CaSO_4\downarrow \quad (4)$$

当井筒温度升高时,易于结垢。垢下局部区域会形成小阳极、大阴极电偶,从而加快腐蚀速率。现场发现岔19-219、岔19-3、岔74-201等井结垢严重,杆管垢下腐蚀均比较严重。

3.3 CO_2的影响

在产液举升过程中,随着压力下降,CO_2析出,使处于平衡状态的溶液失去溶解平衡。一方面,使溶液的化学反应向结垢方向进行,从而引起结垢,即:

$$Ca^{2+}+2HCO_3^-\rightarrow CaCO_3\downarrow +H_2O+CO_2\uparrow \quad (5)$$

$$Mg^{2+}+2HCO_3^-\rightarrow MgCO_3\downarrow +H_2O+CO_2\uparrow \quad (6)$$

另一方面,岔河集油田CO_2含量6~36 mg/L,产出水pH值为6.0~6.5,游离CO_2溶于水生成碳酸,管杆表面极易形成腐蚀电池而产生腐蚀,即:

$$CO_2+H_2O\rightarrow H^++HCO_3^- \quad (7)$$

$$Fe+2CO_2+2H_2O\rightarrow Fe^{2+}+H_2\uparrow +2HCO_3^- \quad (8)$$

继而生成$FeCO_3$及各种铁氧化物($FeFe_2O_4$、$Fe(OH)_2$)。同时,由于H^+增多,易产生氢去极化腐蚀[6]。

3.4 细菌的影响

由表1可知,岔河集油田部分井采出水中含有SRB,在无氧环境下将使水中的无机硫酸盐还原出H_2S,从而对杆管造成腐蚀。SRB在37 ℃左右最适宜生长繁殖,温度15~50 ℃时生长较快。随着地层产液举升过程中温度、压力、流速的变化,SRB生长环境发生了改变,使得SRB迅速繁殖,含量急剧升高,使井下杆管产生腐蚀。

3.5 管杆偏磨的影响

岔河集油田目前已处于高含水开发阶段,产出液为水包油型,杆管表面失去了原油的保护作用,产出水直接与金属接触,杆管腐蚀加剧。加之该油田斜井多、井斜大,油井举升系统受力极为复杂,导致井下管、杆发生多种形式的弯曲,在润滑剂由原油变为水的条件下,管杆表面相互摩擦,造成表面防腐涂层的破坏,从而加剧了管材腐蚀与老化。因此,防止管杆偏磨也是防腐的重要手段之一。

4 腐蚀结垢防治技术

4.1 防腐防垢方法优选

针对油井管杆腐蚀结垢问题,国内外常用的技术有:采用耐腐蚀合金钢(如不锈钢);在油管或抽油杆表面涂(镀)防腐层(锌铝合金);采取阴极保护措施,形成牺牲阳极(锌铝材料),保护阴极(管、杆);从油套环形空间注入化学防腐阻垢剂;内衬油管防偏磨;采用非金属管杆(如玻璃钢)。此外,还有磁处理

表4 不同断块腐蚀率实测结果

断块	井号	矿化度 / mg·L⁻¹	腐蚀速率 / mm·a⁻¹	平均腐蚀速率 / mm·a⁻¹
岔19	岔19-102	21448.9	0.2015	0.1882
岔74	岔74-213	19202.4	0.2982	
岔30	岔30-152	17622.8	0.1415	
岔4	岔41	10574.7	0.1117	
岔12	岔12-64	17852.7	0.2522	0.1792
岔33	岔33-3	15414.1	0.1182	
岔31	岔31-127	16530.3	0.1672	
岔15	岔15-179	5891.7	0.0466	0.0466

防腐防垢技术等[4]。

各种防腐防垢工艺方法都有其优点和不足之处 (如表5)，应根据本油田的腐蚀程度和原因选择性价比高、适应性强的技术。岔河集油田除少数油井腐蚀比较严重外，大多数井的腐蚀程度一般，因此选择了以套加缓蚀阻垢剂为主的防腐防垢措施，并在大量使用抽油杆尼龙扶正器的同时，在偏磨严重的井段实施内衬油管防偏磨技术。

4.2 防腐防垢剂研发

根据岔河集油田采出水性质分析结果，结合检泵时杆管腐蚀结垢程度，将油井腐蚀结垢情况划分成6种类型 (见表6)。经过不同缓蚀、防垢剂的初选与复配，对其防腐防垢协同效应进行评价，开展浓度影响、温度考察、防腐防垢剂配伍性实验，确定了HZ系列防腐防垢剂，主要成分包括咪唑啉衍生物、有机胺、有机膦等。

采用静态挂片法，以N80钢为试样，取现场油井采出水，在70 ℃下进行缓蚀剂性能评价，结果见表7。

由表7可知，针对不同油井腐蚀类型筛选出的6个配方，其缓蚀速率均大大低于石油天然气行业标准规定的0.076 mm/a指标要求。

防垢性能评价按照石油天然气行业标准SY/T5673-1993《油田用防垢剂性能评定方法》进行，利用现场采出水在55~70 ℃之间下测其防垢率 (见表7)。结果显示，HZ-1、HZ-2、HZ-5、HZ-6等4种药剂对各实验井号的防垢率均能达到90%以上。

表5 几种常用防腐防垢方法优缺点对比

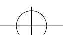
防腐防垢工艺	优点	缺点	适应性
耐蚀合金钢管、杆(不锈钢)	防腐蚀效果好，无需其他配套措施，使用简便	价格昂贵，投资大	适应于腐蚀结垢严重的高产油气井，不适应于中低产油气田
涂镀层管、杆	在金属表面形成抑制腐蚀的覆盖层，使金属与腐蚀介质隔开	管杆之间的磨损易造成涂镀层破坏而失效；价格较高	适应于腐蚀结垢较严重的油气田
油管阴极保护	安装简单，使用方便	受现场环境影响大，难以达到最佳防腐效果	可作为一种辅助手段使用
套加缓蚀阻垢剂	在不改变现有管材下使用，经济、灵活、效率高	缓蚀剂的有效保护期短；初期投入少，但累计成本高；管理难度较大	适应于中低产油气田，必要时可连续注入
内衬油管	防止抽油杆直接磨损油管	油管缩径；价格较高	适应于偏磨严重的井段
非金属管、杆 (玻璃钢)	重量轻，耐蚀、防垢性能良好	脆性大，不耐高温；运输及施工工艺复杂，重复利用难度大；无法克服井下工具腐蚀问题	适用于低温、浅井或中深井

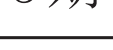
表6 腐蚀、结垢类型划分

腐蚀类型	I型			II型		
腐蚀影响因素	CO_2、Cl^-、Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}			SRB、Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^-		
结垢类型	不结垢	轻微结垢	易结垢	不结垢	轻微结垢	易结垢
配方型号	HZ-1	HZ-3	HZ-5	HZ-2	HZ-4	HZ-6

表7 不同配方缓蚀效果及防污效果评价

配方型号	HZ-1		HZ-2		HZ-3		HZ-4		HZ-5		HZ-6	
井号	岔80-19	岔80-42	岔80-19	岔80-42	岔12-35	岔31-127	岔12-160	岔74-36	岔12-69	岔74-213	岔19-209	岔19-219
腐蚀速率 mm·a^{-1}	0.0024	0.0041	0.0024	0.0041	0.0038	0.0019	0.0083	0.0057	0.0062	0.0056	0.0023	0.0031
缓蚀率/%	77.27	82.11	77.27	82.11	83.51	95.34	88.70	85.46	78.51	89.40	83.60	83.40
防垢率/%	---	---	---	---	93.25	90.10	94.20	91.20	95.13	93.50	91.20	90.40





4.3 内衬油管应用设计

开发了内衬油管防偏磨优化设计软件，可进行全井段杆管摩擦力分布计算；内衬油管长度、位置、段数设计；内衬油管使用前后井液流动、接箍效应对杆柱受力影响分析等。目前在岔河集油田应用内衬油管142口井，占同期开井数的27.9%。

5 现场实施效果

5.1 加药方式

为便于操作和降低加药工作量，现场从单井油套环空加入HZ型防腐防垢剂。加药方式和药量根据油井腐蚀结垢程度、产液性质、套管气压力大小等资料综合考虑确定。对于套压高的井，采用车载带压加药方式，以免释放大量套管气造成资源浪费和环境污染，其他井采用漏斗加入。加药周期为7~10 d，加药浓度为160~400 mg/L。第1次加药量为正常加药量的3倍，对油套环形空间及油管内进行预模处理，此后转入正常加药制度。

实践表明，并非药剂加得越多越好，当达到一定浓度后其效果趋于稳定。为了既保证药效又降低成本，每口井的加药周期和加药量要根据现场跟踪取样实验结果 (Fe^{3+}、钙镁离子含量、腐蚀速率变化) 及时调整，最终找到一种最佳的加药制度。

5.2 应用效果

现场首批选出40口腐蚀结垢较严重的井，从2010年3月起从套管定期加入HZ型防腐防垢剂。截至2012年底平均检泵周期达到893 d，比加药前的183 d延长了710 d，延长了3.9倍。在此基础上，2013年岔河集油田新增防腐防垢井60口，总计达到100口井，新增加药井的免修期已超过加药前的检泵周期，并仍然有效。目前，HZ型防腐防垢剂正在华北油田各采油厂规模推广，实施井数已达到300余口。

6 结论

(1) 通过现场取样分析，造成岔河集油田抽油井杆管腐蚀结垢的主要因素是采出水矿化度高、离子含量高、游离CO_2含量高，以及硫酸盐还原菌和管杆偏磨的共同作用。

(2) 筛选的HZ型防腐防垢剂针对性强，配合内衬油管的应用，使油井腐蚀结垢得到明显减缓，平均延长检泵周期3.9倍。

参考文献

[1] 衣延安. 油田杆管腐蚀机理及化学防腐技术的应用 [J]. 计量与测试技术, 2012, 39(3): 14

[2] 高亚丽, 于华, 陈霞等. K71断块管杆偏磨腐蚀现状及治理对策 [J]. 石油天然气学报, 2012, 34(9): 342

[3] 靳从起, 赵普春, 王世录等. W22区块油井管杆腐蚀偏磨治理技术 [J]. 钻采工艺, 2000, 23(1): 32

[4] 丁万成, 张彦君, 张丽萍等. 油井管腐蚀现状与防治技术的发展 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2009, 26(2): 1

[5] 何公平, 杨庆勇. 坪北油田油井腐蚀原因与防治措施 [J]. 江汉石油职工大学学报, 2009, 22(4): 56

[6] 纪艳娟, 王志明, 徐卫华. 安徽采油厂油井腐蚀结垢分析及对策 [J]. 石油化工应用, 2010, 29(2/3): 122

[7] 韩力, 陆平, 王中武等. 陆梁油田抽油井井下防腐防垢技术 [J]. 油气储运, 2010, 29(11): 841

[8] 付亚荣, 李淼, 谢凤华等. 油井清蜡降黏与防腐防垢联作技术 [J]. 石油钻采工艺, 2010, 32(3): 122

